

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(12)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 201/16, 201/08, C07B 63/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20923 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juli 1996 (11.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/05103		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. December 1995 (22.12.95)		
(30) Prioritätsdaten: 195 00 041.2 3. Januar 1995 (03.01.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)		
(72) Erfinder: RITZ, Josef; Osloer Weg 8, D-67069 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Rolf; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). SCHNURR, Werner; Im Eulengeschrei 3, D-67273 Herxheim (DE). ACHHAMMER, Günther; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). LUYKEN, Hermann; Brüsseler Ring 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). FUCHS, Eberhard; Bensheimer Ring 5c, D-67227 Frankenthal (DE).		

(54) Title: PROCESS FOR CONTINUOUSLY CLEANING RAW CAPROLACTAM MADE FROM 6-AMINO CAPRONITRILE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN REINIGUNG VON AUS 6-AMINOCAPRONITRIL HERGESTELLTEM ROH-CAPROLACTAM

(57) Abstract

Cleaning raw caprolactam by hydration, subsequent treatment in an acid medium and final distillation in an alkaline medium, in which (a) 6-amino capronitrile is converted into raw caprolactam by reaction with water; (b) difficultly and easily boiling components are removed from the raw caprolactam from step (a); (c) the raw caprolactam from step (b) is treated with hydrogen at a temperature in the 50 to 150 °C range and a pressure in the 1.5 to 250 bar range in the presence of a hydration catalyst and, if desired, a solvent, to give a mixture A; (d1) mixture A is taken at a temperature in the 30 to 80 °C range and a pressure in the 1 to 5 bar range over an ion exchanger containing acid terminal groups to give a mixture B1 or (d2) mixture A is distilled in the presence of sulphuric acid, in which any solvent is removed before the addition of the sulphuric acid to give a mixture B2; and (e) mixture B1 or B2 is distilled in the presence of a base to yield pure caprolactam.

(57) Zusammenfassung

Reinigung von Roh-Caprolactam durch Hydrierung, nachfolgende Behandlung im sauren Milieu und anschließende Destillation im alkalischen Milieu, indem man (a) 6-Aminocapronitril durch Umsetzung mit Wasser zu Roh-Caprolactam umsetzt; (b) schwer- und leichtsiedende Anteile aus dem Roh-Caprolactam aus Schritt (a) abtrennt; (c) das Roh-Caprolactam aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150 °C und einem Druck im Bereich von 1,5 bis 250 bar in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators und gewünschtenfalls eines Lösungsmittels mit Wasserstoff behandelt unter Erhalt einer Mischung A; (d1) Mischung A in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80 °C und einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar über einen Ionenaustauscher, enthaltend Säureendgruppen, leitet unter Erhalt einer Mischung B1; oder (d2) Mischung A in Gegenwart von Schwefelsäure destilliert, wobei man vor Zugabe der Schwefelsäure gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt, unter Erhalt einer Mischung B2; und (e) Mischung B1 oder Mischung B2 in Gegenwart einer Base destilliert unter Erhalt von Rein-Caprolactam.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Oesterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von aus 6-Aminocapronitril hergestelltem Roh-Caprolactam

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von Roh-Caprolactam durch Hydrierung, nachfolgende Behandlung im sauren Milieu und anschließende Destillation 10 im alkalischen Milieu.

Es ist bekannt, Caprolactam durch Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Schwefelsäure oder Oleum herzustellen. Nach Neutralisation des Umlagerungsaustrags mit Ammoniak wird das frei- 15 gesetzte Caprolactam durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel von Ammonsulfat getrennt.

Je nach der Herstellmethode für die Cyclohexanonoxim-Ausgangsstoffe Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsalz und der Oximierungs- 20 und Umlagerungsmethode enthält das durch Beckmann-Umlagerung hergestellte Roh-Caprolactam Verunreinigungen, die sich nach Art und Menge unterscheiden. An die Reinheit des Caprolactams als Faserrohstoff werden hohe Anforderungen gestellt. Daher ist für jedes spezielle Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus Cyclo- 25 hexanonoxim ein eigenes optimiertes Reinigungsverfahren notwendig.

So ist aus der DE-PS 1 253 716 ein Verfahren bekannt, bei dem man Caprolactam in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren in Suspension 30 oder in Rieselfahrweise unter Zusatz von Säuren wie Schwefelsäure hydriert. Nach einem ähnlichen, in der DE-PS 1 253 715 beschriebenen Verfahren setzt man bei der Hydrierung Alkali zu.

Nach einem anderen, in der DE-PS 1 004 616 beschriebenen Verfahren wird zu reinigendes Caprolactam zunächst mit Aktivkohle, dann 35 mit Ionenaustauschern behandelt, anschließend in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren in Suspension oder Rieselfahrweise hydriert und dann das hydrierte Caprolactam mit Ionenaustauschern behandelt.

40 Ferner ist aus der DD-PS 75 083 ein Verfahren zur Reinigung von Caprolactam bekannt, wobei man zunächst Caprolactam destilliert und dann Caprolactam gelöst in organischen Lösungsmitteln oder Wasser in Gegenwart eines fest angeordneten Skelett-Katalysators 45 hydriert und anschließend das hydrierte Caprolactam mit Ionenaustauschern behandelt. In EP 411 455 wird gezeigt, daß man die für die Caprolactam-Qualität wichtigen Kennzahlen, Permanganatzahl

2

und den Gehalt an flüchtigen Basen, gleichzeitig niedrig halten kann, wenn man das Rohcaprolactam kontinuierlich in Sumpffahrtweise hydriert.

5 Neben der Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim zu Caprolactam gibt es weitere zu Caprolactam führende Syntheserouten: So ist bekannt, 6-Aminocapronitril mit Wasser in der Gas- oder Flüssigphase, in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysator, unter Freisetzung von Ammoniak zu Caprolactam umzusetzen:

10 Beim Erhitzen von 10 bis 25%igen wäßrigen Lösungen von 6-Aminocapronitril in der Flüssigphase auf 250 bis 290°C entsteht Caprolactam in bis zu 76%iger Ausbeute (US 2 301 964).

15 Weiterhin ist in der FR-A 2,029,540 die Cyclisierung von 25 bis 35%igen 6-Aminocapronitril-Lösungen bei 220°C in der Flüssigphase in Wasser unter Zusatz organischer Lösungsmittel in Gegenwart von z.B. Zink-, Kupfer-, Blei- und Quecksilberverbindungen beschrieben. Hierbei erzielt man Caprolactam-Ausbeuten von bis zu 83 %.

20 Die Cyclisierung von 6-Aminocapronitril lässt sich auch in der Gasphase durchführen. Ausgehend von 80%igen wäßrigen Lösungen erzielt man bei 305°C mit Aluminiumoxid als Katalysator Caprolactam-Ausbeuten von rund 92 % (US 2 357 484).

25 6-Aminocapronitril kann z.B. auch an Kupfer-Vanadin-Katalysatoren in der Gasphase bei 290°C in Gegenwart von Wasserstoff, Wasser und Ammoniak mit rund 77%iger Ausbeute zu Caprolactam umgesetzt werden (EP-A 150 295).

30 Das für die Cyclisierung benötigte 6-Aminocapronitril lässt sich z.B. durch partielle katalytische Hydrierung von Adipodinitril in Gegenwart von Ammoniak als Lösungsmittel herstellen: Hierbei kann man z.B. mit suspendierten Katalysatoren wie Rhodium auf 35 Magnesiumoxid (US 4 601 859). Raney-Nickel (US 2 762 835, Freidlin et al., Russ. Chem. Rev. 33 (1964), WO 92/21650), Nickel auf Aluminiumoxid (US 2 208 598) oder Festbettkatalysatoren wie Kupfer/Cobalt/Zink- oder Eisen/Cobalt-Spinellen (DB 848 654), Cobalt auf Kieselgel (DB 954 416, US 2 257 814) oder Eisen 40 (DE 42 35 466) arbeiten.

Nach WO 92/21650 werden z.B. in Gegenwart von Raney-Nickel Aminocapronitril-Ausbeuten von 60 % (Umsatz 70 %, Selektivität 86 %) und Hexamethylendiamin-Ausbeuten von 9 % erzielt. Bei einem 45 Umsatz von 80 % beträgt die Aminocapronitril-Ausbeute 62 % (Selektivität 77 %).

Ein Reinigungsverfahren für Roh-Caprolactam, das aus 6-Aminocapronitril hergestellt wurde, ist bisher nicht bekannt. Da derartiges Roh-Caprolactam jedoch ein völlig anderes Nebenprodukt-Spektrum als durch Beckmann-Umlagerung hergestelltes Caprolactam 5 besitzt, ist eine Übernahme der Reinigungsmethoden für Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung erhalten wurde, nicht möglich.

So enthält aus Adipodinitril über 6-Aminocapronitril hergestelltes Roh-Caprolactam z.B. offenkettige und cyclische Nitrile, Amine und Imine als Nebenprodukte, die im Roh-Caprolactam aus der Beckmann-Umlagerung nicht anzutreffen sind.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, ein Reinigungsverfahren für aus 6-Aminocapronitril hergestelltes Caprolactam zur Verfügung zu stellen, das einen geringen Aufwand erfordert und auf sichere Weise zu spezifikationsgerechtem Caprolactam führt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von Roh-Caprolactam durch Hydrierung, nachfolgende Behandlung im sauren Milieu und anschließende Destillation im alkalischen Milieu gefunden, indem man

(a) 6-Aminocapronitril durch Umsetzung mit Wasser zu Roh-Caprolactam umsetzt,

(b) schwer- und leichtsiedende Anteile aus dem Roh-Caprolactam aus Schritt (a) abtrennt,

(c) das Roh-Caprolactam aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 1,5 bis 250 bar in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators und gewünschtenfalls eines Lösungsmittels mit Wasserstoff behandelt unter Erhalt einer Mischung A,

(d1) Mischung A in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar über einen Ionenaustauscher, enthaltend Säureendgruppen, leitet unter Erhalt einer Mischung B1, oder

(d2) Mischung A in Gegenwart von Schwefelsäure destilliert, wobei man vor Zugabe der Schwefelsäure gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt, unter Erhalt einer Mischung B2, und

- (e) Mischung B1 oder Mischung B2 in Gegenwart einer Base destilliert unter Erhalt von Rein-Caprolactam.

Erfindungsgemäß setzt man 6-Aminocapronitril in der Flüssig- oder 5 Gasphase in Gegenwart von Wasser zu Caprolactam um. Verfahren zur Cyclisierung von 6-Aminocapronitril sind beispielsweise aus der US 2 245 129, US 2 301 964, EP-A 150,295 oder aus der FR-A 2 029 540 bekannt, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

10

Das erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial dienende 6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach einem bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836 938, DE-A 848 654 oder US 5 151 543.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man 6-Aminocapronitril mit Wasser in flüssiger Phase unter Verwendung heterogener Katalysatoren um.

20 Die Umsetzung wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis 320°C, vorzugsweise 160 bis 280°C, durchgeführt; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen 25 zum überwiegenden Teil flüssig ist. Die Verweilzeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 120, vorzugsweise 1 bis 90 und insbesondere 1 bis 60 min. In einigen Fällen haben sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min als völlig ausreichend erwiesen.

30 Pro mol 6-Aminocapronsäurenitril werden im allgemeinen mindestens 0,01 mol, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 1 bis 5 mol Wasser eingesetzt.

Vorteilhaft wird das 6-Aminocapronsäurenitril in Form einer 1 bis 35 50 gew.-%igen, insbesondere 5 bis 50 gew.-%igen, besonders vorzugsweise 5 bis 30 gew.-%igen Lösung in Wasser (wobei dann das Lösungsmittel gleichzeitig Reaktionspartner ist) oder in Wasser/Lösungsmittel-Gemischen eingesetzt. Als Lösungsmittel seien beispielhaft Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, 40 i- und t-Butanol und Polyole wie Diethylenglykol und Tetraethylenglykol, Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzol, Toluol, Xylool, Lactame wie Pyrrolidon oder Caprolactam oder alkylsubstituierte Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam sowie Carbonsäureester, vorzugsweise von Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen genannt. Auch Ammoniak kann bei der Reaktion anwesend sein. Selbstverständlich können auch Mischungen organischer Lösungsmittel Anwendung

finden. Mischungen aus Wasser und Alkanolen im Gewichtsverhältnis Wasser/Alkanol 1-75/25-99, vorzugsweise 1-50/50-99 haben sich in einigen Fällen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

5 Es ist prinzipiell genauso möglich, das 6-Aminocapronsäurenitril als Reaktand und gleichzeitig Lösungsmittel anzuwenden.

Als heterogene Katalysatoren können beispielsweise verwendet werden: Saure, basische oder amphotere Oxide der Elemente der 10 zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Calciumoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid oder Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide von Metallen der zweiten bis sechsten Nebengruppe des 15 Periodensystems, wie Titanoxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkonoxid, Zinkoxid, Manganoxid oder Mischungen davon. Ebenfalls verwendbar sind Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxid, oder Mischungen davon mit zuvor genannten Oxiden. Weitere 20 Katalysatoren können beispielsweise sein:

Vanadiniumoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, 25 Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdän-sulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind einsetzbar.

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 30 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. diese enthalten.

Weiterhin sind Zeolithen, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie beispielsweise Naphion® 35 als geeignete Katalysatoren zu nennen.

Gegebenenfalls können diese Katalysatoren bis zu jeweils 50 Gew.-% an Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Palladium, Platin, Silber oder Rhodium enthalten.

40 Die Katalysatoren können je nach der Zusammensetzung des Katalysators als Vollkontakt oder Trägerkatalysator verwendet werden. So kann z.B. Titandioxid als Titandioxid-Strang oder als auf einen Träger in dünner Schicht aufgebrachtes Titandioxid eingesetzt werden. Zum Aufbringen von Titandioxid auf einen Träger wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkondioxid sind alle in der Literatur beschriebenen Methoden verwendbar. So kann eine dünne

6

Titandioxid-Schicht durch Hydrolyse von Ti-Organylen wie Ti-Iso-propylat oder Ti-Butylat, oder durch Hydrolyse von $TiCl_4$, oder anderen anorganischen Ti-haltigen Verbindungen aufgebracht werden. Auch Titandioxid-haltige Sole sind verwendbar.

5

Weitere geeignete Verbindungen sind Zirkonylchlorid, Aluminiumnitrat und Cernitrat.

Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Oxide selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform cyclisiert man 6-Aminocapronsäurenitril in Flüssigphase mit Wasser bei erhöhter Temperatur ohne Katalysator, indem man eine wäßrige Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril in flüssiger Phase ohne Zusatz eines Katalysators in einem Reaktor erhitzt unter Erhalt einer Mischung I, bestehend aus im wesentlichen Wasser, Caprolactam und einer 20 hochsiedenden Fraktion ("Hochsieder"). In dieser bevorzugten Ausführungsform setzt man Wasser bevorzugt im Überschuß ein, besonders bevorzugt verwendet man je mol 6-Aminocapronsäurenitril 10 bis 150, insbesondere 20 bis 100 mol Wasser unter Erhalt einer wäßrigen Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril. In einer weiteren 25 bevorzugten Ausführungsform verwendet man üblicherweise 5 bis 25 mol Wasser je mol 6-Aminocapronsäurenitril und kann die Lösung im allgemeinen durch Zusatz eines organischen Lösungsmittels auf 5 bis 25 Gew.-% 6-Aminocapronsäurenitril weiter verdünnen.

30 Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt:

C_1-C_4 -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-, i-Propanol, Butanole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylen-35 glykoldiethylether, C_6-C_{10} -Alkane wie n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan sowie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon, Caprolactam oder N- C_1-C_4 -Alkyl-Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam.

40 In einer weiteren Ausführungsform kann man dem Reaktionsgemisch von 0 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-% Ammoniak, Wasserstoff oder Stickstoff zusetzen.

Bevorzugt führt man die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich 45 von 200 bis 370, vorzugsweise von 220 bis 350°C, besonders bevorzugt von 240 bis 320°C durch.

Üblicherweise führt man die Reaktion unter Druck durch, wobei man den Druck in der Regel im Bereich von 0,1 bis 50, bevorzugt von 5 bis 25 MPa so wählt, daß das Reaktionsgemisch bevorzugt in flüssiger Phase vorliegt.

5

Die Reaktionsdauer hängt im wesentlichen von den gewählten Verfahrensparametern ab und liegt beim kontinuierlich durchgeführten Verfahren im allgemeinen im Bereich von 20 bis 180, bevorzugt von 20 bis 90 min. Bei kürzeren Reaktionszeiten sinkt in der Regel 10 der Umsatz, bei längeren Reaktionszeiten bilden sich nach den bisherigen Beobachtungen störende Oligomere.

Die Cyclisierung führt man bevorzugt kontinuierlich, vorzugsweise in einem Rohrreaktor, in Rührkesseln oder Kombinationen davon 15 durch.

Die Cyclisierung kann man auch diskontinuierlich durchführen. Die Reaktionsdauer liegt dann üblicherweise im Bereich von 30 bis 180 min.

20

Der Austrag ist in der Regel eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 98, vorzugsweise von 80 bis 95 Gew.-% Wasser und von 2 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus von 50 bis 90, vorzugsweise von 65 bis 85 Gew.-% Caprolactam und von 10 bis 50, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-% einer hochsiedenden Fraktion ("Hochsieder").

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt man 30 schwer- und leichtsiedende Anteile aus dem in Schritt (a) erhaltenen Roh-Caprolactam, indem man Ammoniak, gegebenfalls vorhandenes Lösungsmittel wie die zuvor genannten, insbesondere Alkohole, überschüssiges Wasser und unumgesetztes 6-Aminocapronsäurenitril sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte 35 durch Destillation, bevorzugt über Kopf, von Roh-Caprolactam und anschließend Roh-Caprolactam durch Destillation, bevorzugt über Kopf, von Hochsiedern wie Oligomeren der 6-Aminocapronsäure trennt. Nach bisherigen Beobachtungen ist es für den Erfolg der Erfindung nicht maßgeblich, ob die Leichtsieder vor den Hochsiedern oder umgekehrt oder gleichzeitig abgetrennt werden.

Erfindungsgemäß behandelt man das in Schritt (b) vorgereinigte Roh-Caprolactam mit Wasserstoff, wobei man das Roh-Caprolactam als Schmelze, bevorzugt in einem Lösungsmittel gelöst, einsetzt.

Als Lösungsmittel kommen bevorzugt solche in Frage, die sich unter den Bedingungen der Hydrierung und der Behandlung mit einem Ionenaustauscher inert verhalten. Insbesondere kommen in Betracht: C₁-C₃-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, vorzugsweise Ethanol, sowie, besonders bevorzugt, Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform übernimmt man als Lösungsmittel dasjenige aus der Cyclisierung des 6-Aminocapronitrils, sofern dort ein Alkohol oder Wasser eingesetzt wurde.

Üblicherweise setzt man bei der Hydrierung 50 bis 95, vorzugsweise 70 bis 95 gew.-%ige Lösungen von Roh-Caprolactam, bezogen auf die Lösung, ein. Bei Übernahme des Lösungsmittels aus dem Cyclisierungsschritt kann es zur Erreichung der gewünschten Konzentration gegebenenfalls erforderlich sein, Lösungsmittel zuzufügen oder abzudestillieren.

Die Behandlung mit Wasserstoff führt man erfindungsgemäß bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise von 60 bis 95, besonders bevorzugt von 70 bis 90°C in der Flüssigphase durch. Den Druck wählt man in Abhängigkeit von der Temperatur so, daß eine flüssige Phase aufrecht erhalten wird. Erfindungsgemäß liegt der Druck dabei in einem Bereich von 1,5 bis 250, vorzugsweise von 5 bis 100, besonders bevorzugt von 5 bis 20 bar.

Im allgemeinen setzt man Wasserstoff in Mengen im Bereich von 0,0001 bis 5,0, vorzugsweise von 0,001 bis 0,7, besonders vorzugsweise von 0,03 bis 0,3 mol je mol Caprolactam ein.

Die Verweilzeit beträgt in der Regel von 10 bis 300, bevorzugt von 15 bis 200 min.

Die Katalysatorbelastung wählt man üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 15, bevorzugt von 1,5 bis 10 kg Caprolactam je Liter Katalysator und Stunde.

Die Hydrierung kann man sowohl in Suspension als auch in einem Festbett durchführen, wobei im letzten Fall bevorzugt eine Caprolactamlösung zusammen mit Wasserstoff von unten nach oben oder von oben nach unten über einen in einer rohrförmigen Zone fest angeordneten Katalysator geleitet wird.

Als Hydrierungskatalysatoren kann man nach bisherigen Beobachtungen solche bevorzugt einsetzen, die auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Eisen, Nickel, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, besonders bevorzugt Cobalt, Nickel und Palladium, ganz besonders be-

vorzugt Palladium, als Vollkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren, vorzugsweise in Form von Trägerkatalysatoren, erhältlich sind.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Palladiumträgerkatalysatoren ein, die einen Gehalt an Palladium im Bereich von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 5, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Katalysator, aufweisen. Als Trägermaterial setzt man bevorzugt Aktivkohle, Aluminiumoxid, 10 Zinkoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Lanthanoxid oder Zirkondioxid, oder Mischungen davon, ein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man Nickelträgerkatalysatoren ein, die einen Gehalt an Nickel im Bereich 15 von 1 bis 80, vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Katalysator, aufweisen. Des weiteren kann der Nickelträgerkatalysator aktivierende Zusätze auf der Basis der Elemente Zirkonium, Mangan, Kupfer oder Chrom enthalten, wobei diese Zusätze in Mengen im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, 20 bezogen auf die eingesetzte Menge an Nickel, im allgemeinen in oxidischer Form vorliegen.

Als Trägermaterialien verwendet man bevorzugt Aluminiumoxid, Kieselgel, Tonerden, Aktivkohle, Magnesiumsilikate, Aluminiumphosphat oder Borphosphat, besonders bevorzugt Magnesiumsilikate, Aluminiumphosphat, Borphosphat und Aluminiumoxid.

Angaben zur Herstellung derartiger Fällungs- oder Tränkkatalysatoren finden sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of 30 Industrial Chemistry, Volume A5, Seiten 348-350, Fifth completely revised Edition.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verwendet man Trägerkatalysatoren, bei denen die katalytisch wirksamen Metalle 35 an der Oberfläche angereichert sind. Solche Katalysatoren werden in der Regel nach an sich bekannten Methoden erhalten, indem man vorgeformte Träger aus den vorgenannten Stoffen in Form von Pellets, Kugeln oder Strängen mit einer wäßrigen Lösung der Metallsalze, beispielsweise der Nitrate, behandelt, diese dann 40 trocknet, anschließend calciniert und dann mit Wasserstoff aktiviert.

In einer bevorzugten Ausführungsform ordnet man Palladium- oder Nickel-Trägerkatalysatoren in einer rohrförmigen Zone, beispielsweise mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser im Bereich 45 von 10:1 bis 50:1, fest an, beispielsweise als Schüttung, und

10

leitet die (Roh-)Caprolactamlösung und Wasserstoff in Sumpf- oder Rieselfahrweise über das Bett des fest angeordneten Katalysators.

Durch die Behandlung mit Wasserstoff verbessern sich nach bisherigen Beobachtungen vor allem die UV-Zahl und die Permanganat-titrationszahl (PTZ) des Roh-Caprolactams.

Nach dem Abkühlen und Entspannen erhält man eine Mischung A, die im wesentlichen aus Caprolactam und Lösungsmittel, sofern ein solches eingesetzt wird, besteht. Führt man die Hydrierung in einer Caprolactam-Schmelze durch, so wird in der Regel der Hydrieraustrag vor der Ionenaustauscher-Behandlung in einem der bei der Hydrierung zuvor genannten Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, gelöst.

15 Erfnungsgemäß leitet man in Schritt (d1) Mischung A in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80, vorzugsweise von 50 bis 60°C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 5, vorzugsweise von 1 bis 2 bar, über einen Ionenaustauscher, der 20 Säureendgruppen enthält unter Erhalt einer Mischung B1 als Austrag.

Als Ionenaustauscher setzt man vorzugsweise starksaure, d.h. Sulfonsäuregruppen enthaltende Ionenaustauscher in der H-Form 25 ein. Geeignete Ionenaustauscher sind beispielsweise als Amberlite®, Dowex® oder Lewatit® im Handel (siehe z.B. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A14, Fifth completely revised Edition, Seite 451).

30 Die Belastung des Ionenaustauschers wählt man in der Regel im Bereich von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 kg Rohcaprolactam/l Ionenaustauscher und Stunde.

Durch die Behandlung mit dem Kationenaustauscher verbessert sich 35 nach bisherigen Beobachtungen die UV-Zahl ein weiteres Mal.

Die Regenerierung der beladenen Ionenaustauscher ist üblicherweise durch Spülen mit wäßrigen Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure möglich, wobei die auf dem Ionenaustauscher 40 fixierten basischen Verbindungen im allgemeinen als wäßrige Lösungen der entsprechenden Salze ausgeschleust werden können.

Erfnungsgemäß kann man die Ionenaustauscher-Behandlung durch eine Destillation in Gegenwart von Schwefelsäure ersetzen 45 (Schritt (d2)), wobei man gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel vor Zugabe der Schwefelsäure entfernt.

11

- In einer bevorzugten Ausführungsform entfernt man vorhandenes Lösungsmittel in einer Destillationskolonne mit zwei bis vier, besonders bevorzugt zwei bis drei theoretischen Böden bei einer Sumpftemperatur von maximal 145°C. Den Druck wählt man in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur. Üblicherweise wählt man den Druck im Bereich von 35 bis 65 mbar, insbesondere 40 bis 60 mbar (gemessen am Destillationskopf), wenn die Sumpftemperatur 145°C beträgt.
- 10 Das so erhaltene bzw. bereits lösungsmittelfreies Roh-Caprolactam versetzt man erfindungsgemäß mit Schwefelsäure, im allgemeinen mit 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% Schwefelsäure (berechnet als 100 gew.-%ige Schwefelsäure), bezogen auf die Menge an Caprolactam.
- 15 Anschließend destilliert man unter Erhalt einer Mischung B2 und führt zweckmäßig den schwefelsäurehaltigen Destillationsrückstand einer Spaltschwefelsäure-Anlage zu. In einer bevorzugten Ausführungsform destilliert man in einer Destillationskolonne mit zwölf bis 18, vorzugsweise 14 bis 16 theoretischen Böden bei einem Kopfdruck im Bereich von drei bis sechs, vorzugsweise von drei bis vier mbar und einer Sumpftemperatur von maximal 145°C.
- Die bei der Behandlung im sauren Milieu erhaltene Mischung B1 bzw. B2, entweder erhalten durch Behandlung mit einem Ionenaustauscher oder mit Schwefelsäure, destilliert man erfindungsgemäß (Schritt e) in Gegenwart einer Base. Als Base setzt man üblicherweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen wie Hydroxide oder wasserlösliche Carbonate ein, wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Natriumhydroxid in Form von Natronlauge.
- Die Menge an zugesetzter Base wählt man in der Regel im Bereich von 0,05 bis 0,9, vorzugsweise von 0,1 bis 0,8 mol-%, bezogen auf Caprolactam. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man 0,05 bis 0,25, vorzugsweise 0,1 bis 0,15 Gew.-% Natronlauge (berechnet als 100 gew.-%ig) zu.
- 40 Die Destillation kann man in an sich bekannter Weise durchführen, wobei man Lösungsmittel, Leicht- und Hochsieder von Caprolactam trennt.
- In einer bevorzugten Ausführungsform destilliert man zuerst das Lösungsmittel, insbesondere Wasser, über Kopf aus der mit einer Base versetzten Mischung B1 oder B2 in der Regel in einer Destillationskolonne ab, wobei man eine Sumpftemperatur von maximal

12

160°C wählt und den Druck entsprechend einstellt. Bevorzugt arbeitet man bei einem Druck im Bereich von 35 bis 65, vorzugsweise von 40 bis 60 mbar (gemessen am Destillationskopf). Das Sumpfprodukt führt man zweckmäßig einer zweiten Destillationskolonne 5 zu.

Das Sumpfprodukt der ersten Destillationskolonne destilliert man im allgemeinen in einer weiteren Destillationskolonne in der Regel bei einem Druck im Bereich von 4 bis 6, vorzugsweise von 4 10 mbar (gemessen am Kopf der Kolonne) und einer Sumpftemperatur von maximal 145°C. In dieser Destillationsstufe entfernt man üblicherweise leichtsiedende Anteile. Das Sumpfprodukt führt man bevorzugt einer dritten Destillationskolonne zu.

15 Das Sumpfprodukt der zweiten Kolonne führt man in der Regel einer weiteren Destillationskolonne zu, wobei man üblicherweise bei einem Druck im Bereich von 4 bis 6, vorzugsweise von 4 mbar, und bei einer Sumpftemperatur von maximal 145°C arbeitet. Das Kopfprodukt besteht nach bisherigen Beobachtungen aus spezifikations- 20 gerechtem Rein-Caprolactam.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man das Sumpfprodukt der dritten Kolonne einem Fallfilmverdampfer zuführen, wobei weiteres Caprolactam abgetrennt werden kann, das man zweck- 25 mäßig in die erste Destillationskolonne rückführt.

Weiterhin bevorzugt ist die Variante, in der man als Base Natronlauge einsetzt. Hierbei kann man das natriumhaltige Sumpfprodukt der dritten Kolonne bzw. des Fallfilmverdampfers unter Gewinnung 30 von Soda und Dampf einer Verbrennungsanlage zuführen.

Es ist auch möglich, die Trennoperationen der zweiten und dritten Kolonne in einer einzigen zusammenzufassen, indem man nur eine Destillationskolonne verwendet. Hierbei werden üblicherweise die 35 Leichtsieder über Kopf, die Hochsieder über Sumpf und Caprolactam über einen Seitenabzug abgetrennt. Zweckmäßig führt man einen Teilstrom der leichtsiedenden Anteile ("Leichtsieder") nach Schritt (c) (Behandlung mit Wasserstoff) zurück.

40 Nach bisherigen Beobachtungen wird durch die destillative Aufarbeitung in Gegenwart einer Base die UV-Kennzahl weiter abgesenkt.

Durch die Folge der Reinigungsschritte Hydrierung, Behandlung im sauren Milieu und Destillation in Gegenwart einer Base, gelingt 45 es nach dem erfundungsgemäßen Verfahren ein Reinalactam herzustellen, das in den Kennzahlen Permanganatabsorptionszahl (PAZ), Permanganattitrationszahl (PTZ), freie Basen, flüchtige Basen (FB)

13

und UV-Kennzahl (UV) die Spezifikationswerte von Rein-Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung erhalten wird, vollständig erfüllt. Der Gehalt an gaschromatographisch erfassbaren Verunreinigungen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 150 ppm (bezogen auf Caprolactam). Da manche Verunreinigungen im Bereich von 10 ppm und weniger bereits die Einhaltung von Kennzahlen unmöglich machen können, und die Struktur zahlreicher Verunreinigungen in einem Mengenbereich von 10 ppm und weniger und deren chemisches Verhalten in Reinigungsschritten nicht bekannt sind, war der Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht vorherzusehen.

Beispiel

Die Reinigungsfolge wurde mit Rohcaprolactam durchgeführt, das durch Cyclisierung einer 10%igen ethanolischen 6-Aminocapronitril (ACN)-Lösung in Gegenwart von zwei Molen Wasser pro Mol ACN erhalten wurde:

In einen geheizten Rohrreaktor von 25 ml Inhalt (Durchmesser 6 mm; Länge 800 mm), der mit Titandioxid (Anatas) in Form von 1,5 mm Strängen gefüllt war, wurde bei 100 bar eine Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril (ACN) in Wasser und Ethanol (10 Gew.-% ACN, 6,4 Gew.-% Wasser, Rest: Ethanol) geleitet, wobei die Reaktionstemperatur 240°C und die Verweilzeit 30 min betrugen. Der den Reaktor verlassende Produktstrom wurde gaschromatographisch und hochdruckflüssigchromatographisch (HPLC) analysiert: Umsatz: 100 %, Ausbeute: 88 %.

Der Reaktionsaustrag wurde durch fraktionierende Destillation von Hoch- und Leichtsiedern befreit. Das so erhaltene Rohcaprolactam besaß laut gaschromatographischer Analyse eine Reinheit von 99,5 %.

1000 g des Rohcaprolactams wurden in 250 g Wasser gelöst. Die wäbrige Lösung wurde in einem Autoklaven mit 3,5 g 5 gew.-%igem Palladium auf Aktivkohle als Träger versetzt und unter Rühren vier Stunden lang bei 80°C/5 bar hydriert.

Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wurde der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wurde bei 50°C und Normaldruck in Rieselfahrweise innerhalb von 0,6 Stunden über 1 l eines starksauren Ionentauschers (Amberlite® IR 120, H-Form) geleitet.

14

Der Ionentauscher-Austrag wurde mit 4 g 25 %iger wässriger Natronlauge versetzt. In einer Destillationskolonne mit 2 theoretischen Böden wurde das Wasser bei einem Kopfdruck von 50 mbar und einer Sumpftemperatur von 135°C abdestilliert.

5

Aus dem Sumpfprodukt der ersten Kolonne wurden in einer zweiten Kolonne mit 15 theoretischen Böden die Leichtsieder bei einem Kopfdruck von 3,5 mbar und einer Sumpftemperatur von 140°C abdestilliert.

10

Das Sumpfprodukt der zweiten Kolonne wurde in einer dritten Kolonne mit 15 theoretischen Böden destilliert. Bei einem Kopfdruck von 4 mbar und einer Sumpftemperatur von 145°C wurden insgesamt 990 g Caprolactam über Kopf destilliert (99 % bezogen auf eingesetztes Rohcaprolactam).

Das so erhaltene Reinlactam enthielt laut gaschromatographischer Analyse insgesamt nur 140 ppm Verunreinigungen, Verbindungen, welche die Polymerisation von Caprolactam zu Nylon 6 negativ beeinflussen könnten, wurden nicht gefunden. Die Kennzahlen des Reinlactams waren:

PAZ:	1,5
PTZ:	1,2
25 freie Basen:	< 0,05 meq/kg
flüchtige Basen:	< 0,5 meq/kg
UV:	2,5.

Damit erfüllte das aus 6-Aminocapronitril hergestellte Caprolactam die für "Beckmann-Caprolactam" geforderten Spezifikationswerte.

In Tabelle 1 ist die Verbesserung von UV-Kennzahl und Permanganattitrationszahl (PTZ) durch die einzelnen Reinigungsschritte demonstriert.

Tabelle 1

	Probe	UV-Kennzahl	Permanganattitrationszahl (PTZ)
40	Cyclisierungsastrag	110	400
	Hydrierungsastrag	40	390
	Ionentauscherastrag	15	nicht gemessen
45	Reinlactam nach NaOH-Destillation	2,5	1,2

15

Permanganattitrationszahl (PTZ)

Die Beständigkeit von Caprolactam gegenüber Kaliumpermanganat wurde titrimetrisch bestimmt. Die Permanganattitrationszahl (PTZ) entsprach dem Verbrauch an 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung in ml, berechnet auf 1 kg Caprolactam, der bei der Titration schwefelsaurer Lösung gefunden wurde.

Permanganatabsorptionszahl (PAZ)

10

Die Beständigkeit von Caprolactam gegenüber Kaliumpermanganat wurde photometrisch bestimmt (siehe auch ISO-Vorschrift 8660). Hierzu wurden gleiche Mengen einer 0,01 N Kaliumpermanganat-Lösung zu einer 3 % (m/m) wässrigen Caprolactam-Lösung und zu einer Blindprobe (dest. Wasser) gegeben. Nach 10 Minuten wurden die Extinktionen E bei 420 nm sowohl der Caprolactamprobe als auch der Blindprobe verglichen. Die Permanganatabsorptionszahl berechnete sich aus der gemessenen Extinktion zu $(E-E_0)_{420} \cdot \frac{100}{3}$.

20

25

30

35

40

45

16

Flüchtige Basen (FB)

(Bestimmung in einer Apparatur nach Parnas; siehe auch ISO-Vorschrift 8661 "Caprolactam for industrial use - Determination of volatile bases content")

Bei einer Destillation im alkalischen Medium wurden die flüchtigen Basen aus der Probe freigesetzt (Kjeldahl-Apparatur), in einer 0,01 N Salzsäure aufgefangen und durch Titration mit 0,01 N Natronlauge bestimmt, die Einwaage betrug $20 \pm 0,1$ g Caprolactam.

$$FB = \frac{(B-A) \times 0,01}{20} \times 1000 \text{ meq/kg}$$

15

A = Verbrauch an 0,01 N Natronlauge

B = Verbrauch an 0,01 N Natronlauge für eine Blindbestimmung

UV-Kennzahl (UV)

20

Die jeweiligen Extinktionen einer 50 % (m/m) wäBrigen Caprolactam-Lösung für 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350 und 360 nm wurden in einer 10 cm-Küvette bestimmt. Die Summe der Extinktionswerte wurde mit 2 multipliziert und ergab die UV-Kennzahl bezogen auf 100 % Caprolactam.

Freie Basen

Zur Bestimmung der freien Basen wurden 150 ml destilliertes und mit Stickstoff begastes CO₂-freies Wasser mit 0,01 N Natronlauge auf genau pH 7,0 eingestellt und 50+/-0,1 g Caprolactam hinzugegeben. Anschließend wurde bei 25°C mit 0,01 N Salzsäure auf pH 7,0 titriert. Der Anteil an freier Base ließ sich dann nach untenstehender Formel berechnen, wobei A (ml) der Verbrauch an 0,01 N Salzsäure bedeutet:

$$\text{Freie Basen} = 0,01 * A * 1000/50 = 0,2 * A \text{ meq/kg}$$

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von Roh-Caprolactam
5 durch Hydrierung, nachfolgende Behandlung im sauren Milieu und anschließende Destillation im alkalischen Milieu, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) 6-Aminocapronitril durch Umsetzung mit Wasser zu Roh-Caprolactam umsetzt,
 - 10 (b) schwer- und leichtsiedende Anteile aus dem Roh-Caprolactam aus Schritt (a) abtrennt,
 - (c) das Roh-Caprolactam aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 1,5 bis 250 bar in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators und gewünschtenfalls eines Lösungsmittels mit Wasserstoff behandelt unter Erhalt einer Mischung A,
- 15 (d1) Mischung A in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar über einen Ionenaustauscher, enthaltend Säureendgruppen, leitet unter Erhalt einer Mischung B1, oder
20 (d2) Mischung A in Gegenwart von Schwefelsäure destilliert, wobei man vor Zugabe der Schwefelsäure gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt, unter Erhalt einer Mischung B2, und
25 (e) Mischung B1 oder Mischung B2 in Gegenwart einer Base destilliert unter Erhalt von Rein-Caprolactam.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Wasser einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 95/05103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D201/16 C07D201/08 C07B63/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,43 19 134 (BASF AG) 15 December 1994 see the whole document ---	1,2
Y	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI-KAISHA) 23 October 1970 cited in the application see the whole document ---	1,2
Y	US,A,2 357 484 (MARTIN,E.L. ET AL.) 5 September 1944 cited in the application see the whole document ---	1,2
Y	US,A,2 301 964 (MARTIN,E.L. ET AL.) 17 November 1942 see the whole document ---	1,2
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1996

Date of mailing of the international search report

29.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. National Application No.
PCT/EP 95/05103

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 411 455 (BASF AG) 6 February 1991 cited in the application see claim 1 ---	1,2
Y	CAN.J.CHEM.ENGINEER., vol. 60, April 1982 pages 319-323, JODRA,L.G. ET AL 'Purification of epsilon-Caprolactam by Catalytic Hydrogenation' see the whole document ---	1,2
Y	US,A,3 145 198 (MORBIDELLI,G. ET AL.) 18 August 1949 see the whole document ---	1,2
Y	DD,A,75 083 (VYSKUMNY USTA PRO PETROCHEMIU) 5 August 1970 see the whole document ---	1,2
Y	EP,A,0 150 295 (ALLIED CORP) 7 August 1985 cited in the application see the whole document ---	1,2
P,Y	WO,A,95 14664 (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); WITZEL TOM (DE)) 1 June 1995 see the whole document ---	1,2
P,Y	WO,A,95 14665 (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); WITZEL TOM (DE)) 1 June 1995 see the whole document ---	1,2
P,Y	EP,A,0 659 741 (RHONE POULENC CHIMIE) 28 June 1995 see the whole document ---	1,2
E	US,A,5 495 016 (ACHHAMMER GUENTHER ET AL) 27 February 1996 see the whole document ---	1,2
E	US,A,5 496 941 (RITZ JOSEF ET AL) 5 March 1996 see the whole document -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 95/05103	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4319134	15-12-94	NONE		
FR-A-2029540	23-10-70	NONE		
US-A-2357484	05-09-44	NONE		
US-A-2301964	17-11-42	NONE		
EP-A-0411455	06-02-91	DE-A- 3925575 DE-D- 59002817 ES-T- 2059920 JP-A- 3135958 US-A- 5032684	07-02-91 28-10-93 16-11-94 10-06-91 16-07-91	
US-A-3145198		NONE		
DD-A-75083		NONE		
EP-A-0150295	07-08-85	JP-A- 60166648	29-08-85	
WO-A-9514664	01-06-95	DE-A- 4339648 AU-B- 1065095 AU-B- 8143594 WO-A- 9514665	24-05-95 13-06-95 13-06-95 01-06-95	
WO-A-9514665	01-06-95	DE-A- 4339648 AU-B- 1065095 AU-B- 8143594 WO-A- 9514664	24-05-95 13-06-95 13-06-95 01-06-95	
EP-A-0659741	28-06-95	FR-A- 2714379 CA-A- 2138884 CN-A- 1107841 JP-A- 8034772 US-A- 5493021	30-06-95 24-06-95 06-09-95 06-02-96 20-02-96	
US-A-5495016	27-02-96	NONE		
US-A-5496941	05-03-96	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05103

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D201/16 C07D201/08 C07B63/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,43 19 134 (BASF AG) 15.Dezember 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI-KAISHA) 23.Oktober 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	US,A,2 357 484 (MARTIN,E.L. ET AL.) 5.September 1944 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	US,A,2 301 964 (MARTIN,E.L. ET AL.) 17.November 1942 siehe das ganze Dokument ---	1,2
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Ablaufdatum des internationalen Rechercheberichts

24.April 1996

29.05.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05103

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4319134	15-12-94	KEINE	
FR-A-2029540	23-10-70	KEINE	
US-A-2357484	05-09-44	KEINE	
US-A-2301964	17-11-42	KEINE	
EP-A-0411455	06-02-91	DE-A- 3925575 DE-D- 59002817 ES-T- 2059920 JP-A- 3135958 US-A- 5032684	07-02-91 28-10-93 16-11-94 10-06-91 16-07-91
US-A-3145198		KEINE	
DD-A-75083		KEINE	
EP-A-0150295	07-08-85	JP-A- 60166648	29-08-85
WO-A-9514664	01-06-95	DE-A- 4339648 AU-B- 1065095 AU-B- 8143594 WO-A- 9514665	24-05-95 13-06-95 13-06-95 01-06-95
WO-A-9514665	01-06-95	DE-A- 4339648 AU-B- 1065095 AU-B- 8143594 WO-A- 9514664	24-05-95 13-06-95 13-06-95 01-06-95
EP-A-0659741	28-06-95	FR-A- 2714379 CA-A- 2138884 CN-A- 1107841 JP-A- 8034772 US-A- 5493021	30-06-95 24-06-95 06-09-95 06-02-96 20-02-96
US-A-5495016	27-02-96	KEINE	
US-A-5496941	05-03-96	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Im nationale Aktenzeichen

PCT/EP 95/05103

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 411 455 (BASF AG) 6.Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1,2
Y	CAN.J.CHEM.ENGINEER., Bd. 60, April 1982 Seiten 319-323. JODRA,L.G. ET AL 'Purification of epsilon-Caprolactam by Catalytic Hydrogenation' siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	US,A,3 145 198 (MORBIDELLI,G. ET AL.) 18.August 1949 siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	DD,A,75 083 (VYSKUMNY USTA PRO PETROCHEMIU)) 5.August 1970 siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	EP,A,0 150 295 (ALLIED CORP) 7.August 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2
P,Y	WO,A,95 14664 (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); WITZEL TOM (DE)) 1.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2
P,Y	WO,A,95 14665 (BASF AG ;FUCHS EBERHARD (DE); WITZEL TOM (DE)) 1.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2
P,Y	EP,A,0 659 741 (RHONE POULENC CHIMIE) 28.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2
E	US,A,5 495 016 (ACHHAMMER GUENTHER ET AL) 27.Februar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,2
E	US,A,5 496 941 (RITZ JOSEF ET AL) 5.März 1996 siehe das ganze Dokument -----	1,2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

OTHER: TOP LINES

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.